

薯類のタンニンに就いて

足立晃太郎 亀井光子 桑村宇喜子

(昭和30年度食物学科卒業)

I 総 論

tannin は特殊成分の一つとして植物界に広く分布⁽¹⁾し、従って数多くの研究がなされ、収斂性、鞣皮作用⁽²⁾、殺菌作用等のあることが報告されているが、植物内に於ける生理作用についてはいまだ明確ではない。従来の研究は南方産の植物に関するものが多く柿⁽³⁾、茶葉⁽⁴⁾、coffee 等以外の食用植物に就いては特に詳細な研究報告をみない様である。著者等は食用植物中重要な位置を占める薯類について、tannin の所在及びその種類究明の目的をもって本研究を行った。薯類の tannin に関しては瓜谷、松村が黒斑病甘藷から；小を幡等が馬鈴薯肉から褐変成分として chlorogenic acid 分離したと報告している。本実験の研究法としては鳥井の茶葉 tannin の研究及び大島等の紅茶 tannin の研究⁽⁵⁾、を参考とした。即ち薯類として甘藷、馬鈴薯、長芋、里芋の4種を試料とし、各々の切片を塩化第二鉄溶液にして呈色後、顕微鏡にて tannin の分布状態を観察した結果主として皮部に tannin の所在を認めたので、皮部を本実験の試料とした。薯類皮部の methanol 抽出液に就いて定性反応を種々試みて tannin の存在を明らかにし、Paper Chromatography に依って分別し、過マンガン酸加里酸化法にて定量を行った。次に薯類 tannin の性状を明らかにするため Counter Current Distribution、Collodion 膜による透析を行い、最後に純粋物の分離を行った。

II 実験の部

〔I〕実験試料

a. 馬鈴薯

産地—愛知県岡崎市丹原町

品種—男爵

b. 甘 藷

産地—神奈川県厚木市

品種—農林一号

c. 里 芋

産地—京都府船井郡篠村

d. 長 芋

産地—京都府久世郡寺田

〔2〕薯類の tannin の分布⁽¹⁰⁾

薯類の切片を作り、塩化第二鉄溶液(1%)で呈色し、顕微鏡にて観察並びに写真撮影を行った。その結果主として皮部、維管束部にタンニンの所在を認めた。^(註1)故に本研究に於てはタンニンの多量に分布する皮部を供試料とした。

〔3〕tannin 抽出液

薯を洗滌して自然乾燥し、剥皮して(全重量の20%)秤量し、3倍量の methanol を加え mixer (blender の代用)で3~5分間細砕後抽出する。之を直ちに吸引濾過し透明な液を濾取する。此の液を 50°C にて炭酸ガス気流を通じ減圧濃縮を行う。この濃縮液を試料として次の実験を行った。抽出液は、里芋、馬鈴薯は黄色透明であり、長芋と甘藷は赤褐色透明であり、何れの抽出液も放冷に依って crean down を生ずる。

〔4〕tannin の検出法

tannin の定性反応としては試薬による化学反応、皮をなめす物理的反應等があるが、本実験に於ては主として沈澱及び呈色反応を試みた。⁽¹²⁾

(1) gelatin 液に依る沈澱：0.5%の gelatin と10%の食塩を含む試薬を供試液に等量加えると白色沈澱を生ずる。

(2) alkaloid に依る沈澱：0.1% pyridine 溶液を加えると白色沈澱を生ずる。

(3) 金属塩に依る沈澱：炭酸カリ、石灰鉛、銅塩に依って沈澱を生ずる。石灰水又は10% 醋酸鉛を供試液に等量加えると白色沈澱を生ずる。

(4) 重クロム酸塩に依る呈色：重クロム酸加里飽和液を加えると黒褐色の沈澱を生ずる。

(註1) 薯類タンニンの分布に関する詳細は本誌、第6号p. 44~p. 52及びp. 51~p. 52の顕微鏡写真参照。

第 1 表 沈 澱 及 び 呈 色 反 応

試 薬	馬 鈴 薯	甘 藷	里 芋	長 芋
(1) gelatin 溶液	黄色沈澱 +	黄色沈澱 +	帯褐白色沈澱++	帯褐白色沈澱++
(2) pyridine(1%)	変化不明	変化不明	白色沈澱 +	白 濁
(3) 醋酸鉛(10%)	白色沈澱 +++	白色沈澱 +++	白色沈澱 ++	白色沈澱 +++
石灰水	白色沈澱 +	黄色沈澱 +	黄色沈澱 +	帯褐白色沈澱+
(4) 重クロム酸加里	黒 褐 色 +	黒 褐 色 +	褐色沈澱 ++	赤 褐 色 +
(5) 塩化第二鉄(1%)	暗 青 色 ++	暗 青 色 +	暗青褐色沈澱+++	暗緑褐色 ++
鉄明ばん (1%)	暗 緑 色 +	暗 緑 色 +	暗青褐色沈澱++	暗緑褐沈澱+++
(6) 臭 素 水 (1%)	黄褐沈澱 +++	黄 褐 色 +	黄色沈澱 +++	褐 色 ++
(7) 濃 硫 酸	褐 色	赤 褐 色 +	赤 褐 色 +	赤 褐 色
稀 硫 酸	黄色沈澱 +	桃 赤 色 +	桃 色	淡 褐 色

+は沈澱の量を示す。

(5) 鉄塩に依る呈色：鉄鉛溶液を加えると暗緑～暗青色の沈澱を生ずる。

(6) 臭素水に依る呈色：臭素水を滴加すると黄褐～赤褐色となる。

(7) 硫酸に依る呈色：濃硫酸を加えると黄褐～紫紅色となる。稀硫酸を加えると黄褐～赤褐色沈澱を生ずる。

〔実験結果〕

実験の結果第 1 表に示す如く皮部 methanol 抽出液に tannin が含まれていることを認めた。

〔5〕 paper chromatography

薯類の methanol 抽出液に就いて、東洋濾紙 No. 50, 2×40cm を用い一次元展開を行った。溶媒としては n-BuOH: AcOH: H₂O = 5 : 2 : 6 の混液を用いた。風乾後 0.5% 塩化第二鉄 methanol 溶液を噴霧して tannin の spot を発色させると、次の如き chromatogram が得られた。即ち馬鈴薯は 2 ケ、甘藷は 3 ケ、里芋、長芋は 1 ケである。

〔実験結果〕

chromatogram に依る tannin の分別結果は次の如くである。分別決定は tannin extract との対称試

験及び Rf 値の比較に依った。

〔6〕 tannin の定量

tannin 定量法としては、H. R. Proctor の酸化法、⁽¹⁵⁾ Hunt 氏法、及び Lowenthal 氏法等があるが、本実験に於ては Roberts の報告に依るアルカリ性過マンガン酸加里酸化法を使用した。本法は、⁽¹⁶⁾ tannin や糖の有機物をアルカリ性にて一定量の過マンガン酸加里で完全酸化分解して、過剰の過マンガン酸加里を一定量の修酸を加えて除去すると、有機物の差に応じて修酸が残留する。之を過マンガン酸加里で滴定する。別に gelatin で tannin を除去した液を同様に処理して、両者の差より tannin 酸化に要した過マンガン酸加里の量を求め恒数を乗じて tannin 量を求める。

〔試 薬〕

1. KMnO₄ 溶液……0.1 mol 及び 0.02 mol の KMnO₄ 溶液。
2. NaOH 溶液……300g の純 NaOH を水 1 ℓ に溶く。
3. 修酸……修酸 34g を水に溶解して 1 ℓ とする。
4. H₂SO₄ 溶液……conc. H₂SO₄ 1 容と 水 1 容の混液。

	Rf 値	tannin の種類	呈 色	
			FeCl ₃ (0.5%)	KCN(1%)
・ 5 倍子 tannin extract	{ 0.77—0.80	Penta-m-digalloyl-β-glucose	blue	drak orange
	{ 0.67	不 明		〃
・ 甘 藷	{ 0.80	Penta-m-digalloyl-β-glucose	blue	drak orange
	{ 0.75	gallic acid	〃	orane
	{ 0.65	L-epicatechin	green-blue	pink orange
・ 馬鈴薯	{ 0.76—0.78	Penta-m-digalloyl-β-glucose	blue	dark orange
	{ 0.60	galocatechin	〃	〃
・ 里 芋	0.65	L-epicatechin	green-blue	dark orange
・ 長 芋	0.73	gallic acid	blue	pink orange

5. MnSO_4 溶液…… $\text{MnSO}_4 50\text{g}$ を水に溶解して 1ℓ とする。
6. gelatin 溶液……gelatin 25g を飽和食塩水に 1 時間浸漬後 gelatin が溶ける迄加温し冷却後飽和食塩水を加えて 1ℓ とする。
7. 酸性食塩水溶液……Conc. H_2SO_4 25cc を飽和食塩水 975cc に加えて 1ℓ にする。

〔操 作〕

(a) tannin 液 10cc に 0.1mol KMnO_4 20cc 及び NaOH 10cc を加え、 30°C に 10 分間放置後水を加えて 250cc となし、之に H_2SO_4 10cc 、蔞酸 20cc 及び MnSO_4 10cc を加え振盪脱色後 50°C に加温し、残有蔞酸を 0.02mol KMnO_4 で滴定する。(滴定値 Acc)

(b) 上記 (a) と同様な操作を tannin 液の代りに水で行う。(B c. c)

(c) tannin 液 50cc に gelatin 液 25cc 、酸性食塩水溶液 50cc 及び kaolinum 5g を加え数分振盪後濾過し、その濾液 25cc に就いて前記と同様に操作する。

(C c. c)

(d) tannin 液の代りに水 50cc を用いて前記(c)と同様 gelatin 処理後同操作を行う。(D c. c)

以上より真の tannin は次式により求める。

$$\text{試液}10\text{cc中の tannin量(mg)} = F \left\{ (A-B) - (C-D) \right\}$$

F は滴定に要した 0.02mol KMnO_4 1cc に相当する tannin の mg 数を表し、tannin の種類によって異なる。

〔F の決定〕

五倍子 tannin extract (水分 50%) 0.306g を 200cc とした tannin 溶液を作り、前記の操作を行って定量する。滴定値は次の如くで $F=0.64$ と決定する。 $A=20\text{cc}$ $B=9.8\text{cc}$ $C=30\text{cc}$ $D=31.7\text{cc}$

$$F \left\{ (20-9.8) - (30-31.7) \right\} = \frac{306 \times 10}{200} \times \frac{50}{100}$$

$$F=0.64$$

〔実験結果〕

薯類 tannin の定量値は第 2～5 表の如くである。

第 2 表 馬鈴薯 tannin の 定 量 値

実 験 月 日	貯蔵月数	0.02mol KMnO_4 滴定値 (c. c)				全重量 (g)	皮部重量 (g)	皮部水分 (%)	皮部乾物 100分中 tannin (mg)
		A	B	C	D				
6 月 16日	$\frac{1}{2}$	96.2	10.9	88.3	38.1	1175	215	80.3	705.51
7 月 7 日	1	107.0	10.0	96.0	40.4	1015	200	80.3	242.37
8 月 8 日	2	102.0	10.0	86.4	40.4	905	180	80.3	361.50
9 月 10日	3	85.5	10.2	79.5	29.7	950	190	80.3	706.88

第 3 表 甘藷 tannin 定量値

実 験 月 日	貯 蔵 月 数	0.02mol KMnO_4 滴定値 (c. c)				全重量 (g)	皮部重量 (g)	皮部水分 (%)	皮部乾物 100分中 tannin (mg)
		A	B	C	D				
9 月 30日	$\frac{1}{2}$	105.0	10.5	103.4	26.9	1215	242	55.5	172.16
10月 10日	1	99.0	9.8	92.7	29.5	910	182	55.8	177.92
11月 7 日	2	106.2	9.8	98.4	28.4	770	155	55.8	204.80
12月 5 日	3	90.1	10.0	87.9	28.8	690	138	55.8	396.92

第 4 表 長 芋 tannin の定量値

実 験 月 日	貯 蔵 月 数	0.2mol KMnO ₄ 滴定値 (c. c)				全重量 (g)	皮部重量 (g)	皮部水分 (%)	皮部乾物 100分中 tannin (mg)
		A	B	C	D				
10月 19日	1	84.0	10.0	81.3	28.8	295	60	85.5	1136.06
11月 18日	2	81.6	10.0	77.1	28.8	327	67	85.5	1074.71
12月 18日	3	76.1	10.0	76.1	28.8	435	85	85.5	1887.40

第 5 表 里 芋 tannin の定量値

実 験 月 日	貯 蔵 月 数	0.02mol KMnO ₄ 滴定値 (c. c)				全重量 (g)	皮部重量 (g)	皮部水分 (%)	皮部乾物 100分中 tannin (mg)
		A	B	C	D				
10 月16日	1	88.9	9.8	87.6	28.4	363	68	86.05	1257.54
11月 15日	2	91.9	10.0	87.3	28.8	362	73	86.05	1376.27
12月 15日	3	92.0	10.0	87.4	28.8	380	75	86.05	1486.37

又第6表及び第7表に示す如く同一品種であっても 産地に依って tannin の含有量は異なる。

第 6 表 産地別に依る馬鈴薯のtannin量の比較

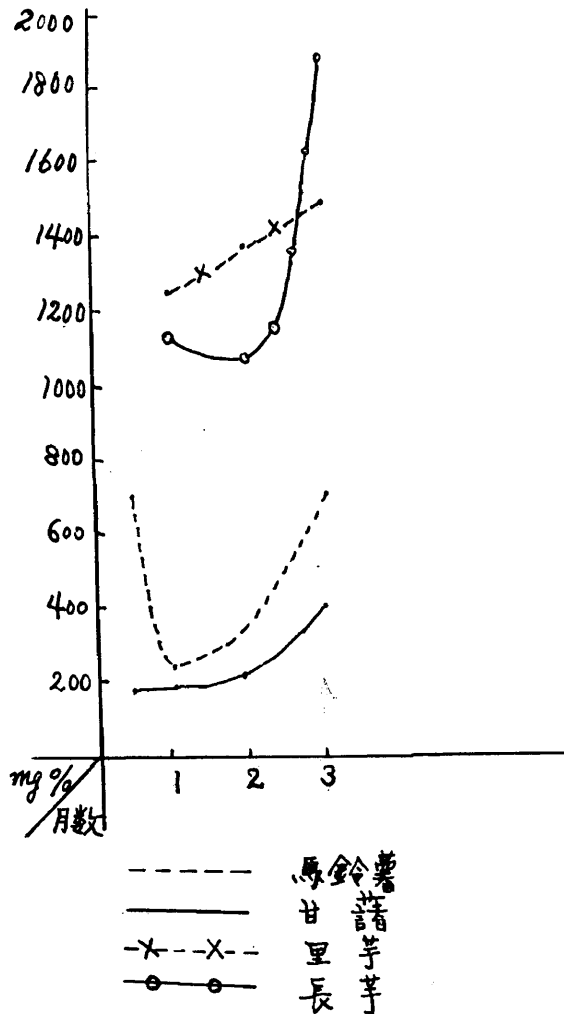
実 験 月 日	産 地	0.2mol KMnO ₄ 滴定値 (cc)				全 重 量 (g)	皮 部 重 量 (g)	皮部乾物100分 中tannin (mg)
		A	B	C	D			
5 月 13日	鹿 児 島 県	86.1	35.0	91.9	42.1	1370	265	147.80
5 月 25日	広 島 県	95.2	7.5	88.8	39.8	1540	305	1014.20
6 月 7 日	愛 媛 県	97.5	11.8	88.3	36.1	650	130	831.80

第 7 表 産地別に依る甘藷の tannin 量の比較

実 験 月 日	産 地	0.02mol KMnO ₄ 滴定値 (c. c)				全 重 量 (g)	皮 部 重 量 (g)	皮部乾物100分 中tannin (mg)
		A	B	C	D			
9 月 16日	奈 良 県	102.3	9.0	94.2	28.9	972	190	340.13
9 月 30日	神 奈 川 県	105.0	10.5	103.4	26.9	1215	242	172.16

更に第 6 表, 第 7 表を図示すれば第 1 図の如くである。

第 1 図 (A) 薯類の tannin 含有量



表及び第 1 図より次の事が認められた。

1. tannin 含有量は里芋>長芋>馬鈴薯>甘藷の順に減少し、里芋は甘藷の 6 倍量を示している。

第 8 表 薯類の tannin 含有量

1ヶ月貯蔵薯(平均値)	里芋	長芋	馬鈴薯	甘藷
皮部乾物 100 分中 タンニン (mg)	1257	1136	242	178

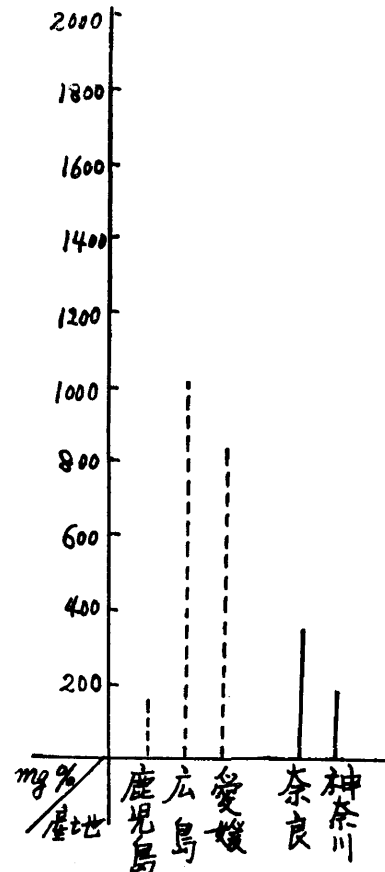
2. 収穫後、貯蔵期間に依って tannin の量は変化する。収穫後約 1~2 ヶ月に至って減少し、2~3 ヶ月より再び増加の傾向を示している。(3 ヶ月になると発芽の前兆を示す。)

[7] Counter Current Distribution (C.C.D.)⁽¹⁷⁾

薯類の tannin の性質の一つとして ether 及び

ethyl acetate に対する溶解度と成分の分離を検討した。

第 1 図 (B) 産地に依る薯類 tannin 含有量の比較



[操 作]

200cc の分液漏斗を使用し、tannin 抽出液 (皮部 100g/100cc) 75cc に ether 75c.c を用い、ether を固定相として抽出液を移動相とした。振盪展開終了後、各 ether 層を 40~45°C にて炭酸ガス気流を通じ、減圧濃縮して ether を除去した後、之を正確に 75c.c としその 10c.c に就いてアルカリ性過マンガン酸加里酸化法で全溶質及び tannin を測定し消費した 0.02mol KMnO_4 の c.c 数をもって各々相対的な含有量となし分配曲線を描いた。ether で 10 回行った後同様に ethyl acetate で 5 回行った。

[実験結果]

C.C.D. を行った結果は第 9 表及び第 2 図に示す分配曲線となった。

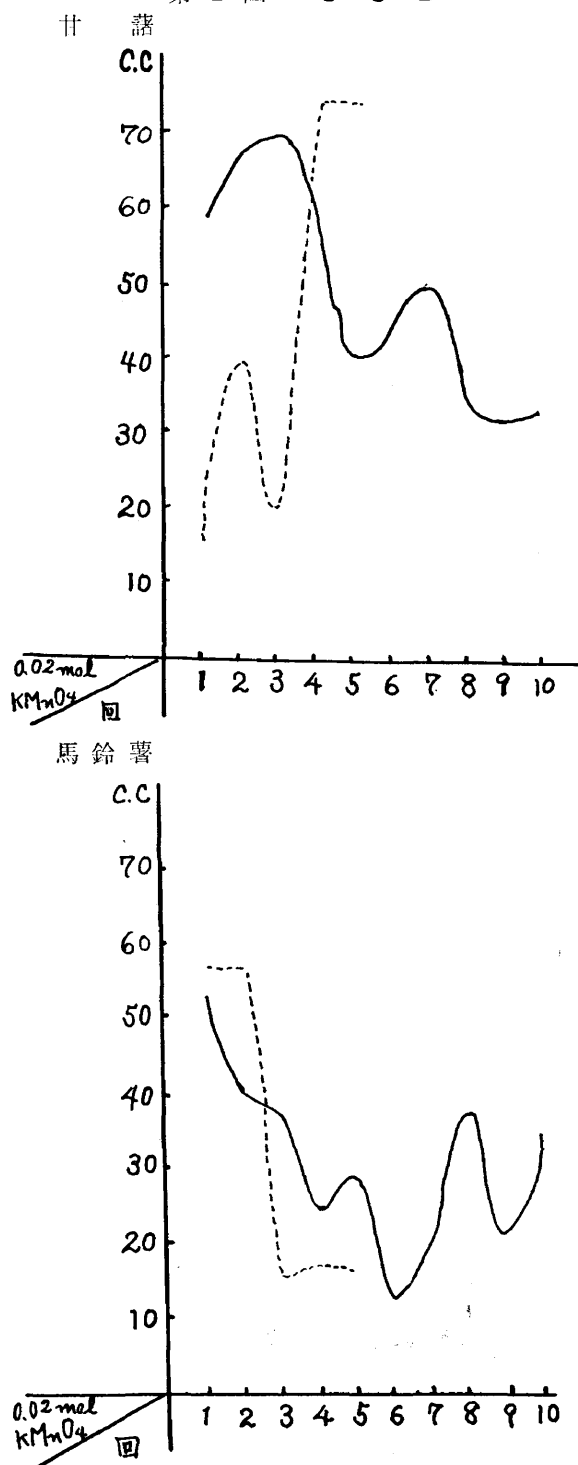
以上の結果より次の事が認められた。

- (1) ether 可溶 tannin は全 tannin 量に対して馬鈴薯は 50%, 甘藷は 70%, 長芋 65%, 里芋 70% である。

第 9 表 (A) C. C. D. (ether)

回数 試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
馬 鈴 薯	52.4	39.5	37.0	23.9	29.1	12.3	20.0	37.6	20.2	34.8
甘 藷	58.5	67.3	70.0	57.5	39.7	43.5	49.8	34.5	30.7	32.5
長 芋	55.2	38.6	38.0	34.5	53.2	45.9	44.4	42.9	9.9	32.8
里 芋	60.3	64.8	57.9	50.7	55.2	39.3	35.1	31.3	32.4	33.4

第 2 図 C. C. D

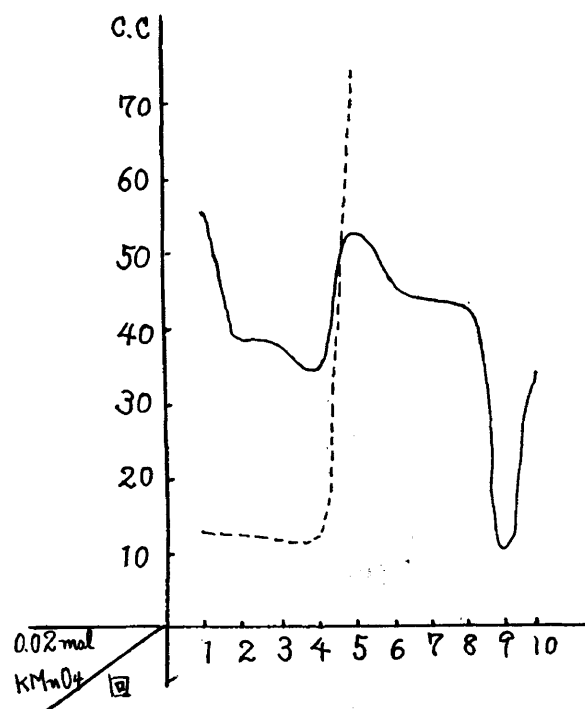


第 9 表 (B) C. C. D. (ethyl acetate)

回数 試料	1	2	3	4	5
馬 鈴 薯	56.7	56.8	14.9	16.3	16.4
甘 藷	15.6	40.0	20.3	73.7	73.3
長 芋	12.4	12.2	11.5	11.4	73.7
里 芋	19.3	65.0	70.2	20.7	14.1

数値は 0.02mol KMnO_4 滴定値 (c. c) である。

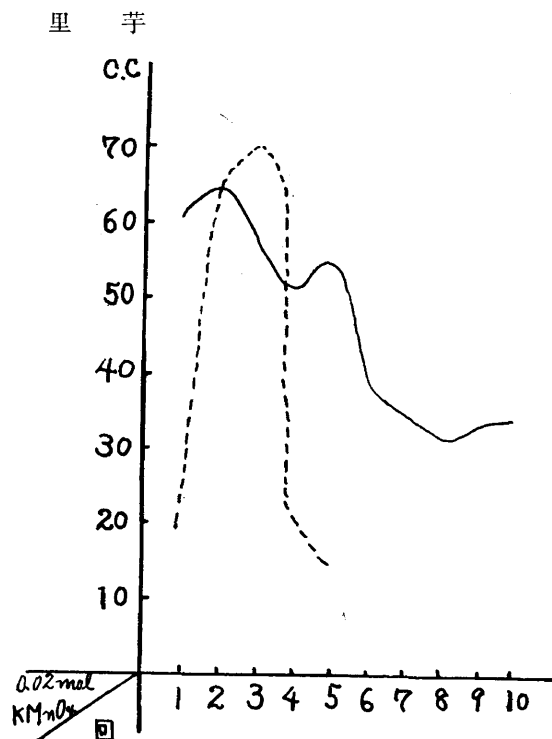
長 芋



— ether
- - - ethyl acetate

(2) 甘藷は 3, 7 回に ether 可溶部があり, 両回で約 20% を占めている。ethyl acetate 可溶部は 2 回にある。

(3) 馬鈴薯は 5, 8 回に ether 可溶部が存し, 約 10% を占めている。ethyl acetate 可溶部は 1, 2 回で消



失する。

(4) 長芋は 5 回に ether 可溶部があり, 9 回には全く ether 可溶 tannin はない。ethyl acetate 可溶部は殆んどなく四種の薯の最も難溶性 tannin である。

(5) 里芋は 7, 5 回に ether 可溶部があり, 両回で約 17% を示す。甘藷と分配曲線が類似している。ethyl acetate 可溶部は 2, 3 回で四種の薯の中最も可溶性が大である。

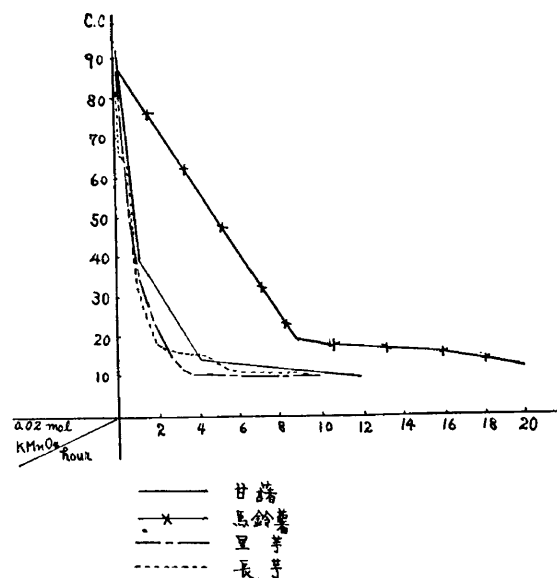
〔8〕透 析

透析には collodion 膜を使用した。何時間で tannin 透析部が除去されるかを検討する為に, tannin 抽出液 (皮部 10g/10c. c) 10c. c を collodion 膜に入れたものを多数を流水中に吊して毎 2 時間に取り出し, 膜内にある tannin 液を 100c. c とした後, その 10c. c に就いて定量を行った。

〔実験結果〕

透析結果は第 10 表及び第 3 図の如くである。

第 3 図 薯類 tannin の透析



透析の結果次の三点が認められた。

- (1) 透析終了は馬鈴薯が 24 時間, 甘藷・長芋が 10 時間, 里芋が 8 時間である。
- (2) 透析速度は馬鈴薯が 4 試料中最も緩慢であり, 長芋と里芋は急速であり 2 時間で約 1/4 の tannin が透析される。
- (3) 透析可能 tannin は約 98% に至って tannin の重合度は小であり, 分子が小であることが認められる。4 種の薯の中馬鈴薯の tannin は ether 溶解度が低く, 分子が他の薯類に比して大であり透析され難い。

〔9〕透析可能部分の Counter Current Distribution tannin 抽出液 (皮部 10g/10c. c) 50c. c を collodion 膜で包み, 少量の toluol を加えた水 100c. c の中に吊して 24 時間透析を行った後, 水を新しく交換する。之を 2 回反復し全透析可能部分を濃縮後, ethyl acetate を用い 5 回 C・C・D を行った。

〔実験結果〕

分配曲線は第 4 図の如くである。第 11 表は C・C・D の過マンガン酸加里の滴定値を示す。之等の結果より次の事項が認められた。

第 10 表 薯類 tannin の透析値

試 料	時 間 (hour)	0	2	4	6	8	10	12	16	20	24
馬鈴薯	0.02mol	89.8	72.5	57.6	40.3	19.0	18.6	18.1	16.5	12.4	10.2
甘 藷	KMnO ₄	91.9	32.5	14.4	13.8	10.8	10.3	—	—	—	—
長 芋	滴定値 (c. c)	81.8	18.1	14.9	11.1	11.0	10.3	—	—	—	—
里 芋		91.2	20.7	10.5	10.5	10.3	—	—	—	—	—

(1) 透析可能 tannin は ethyl acetate 可溶性であり、分子量は小である。但し長芋は前述の如く ethyl acetate 溶解度は甚小である。

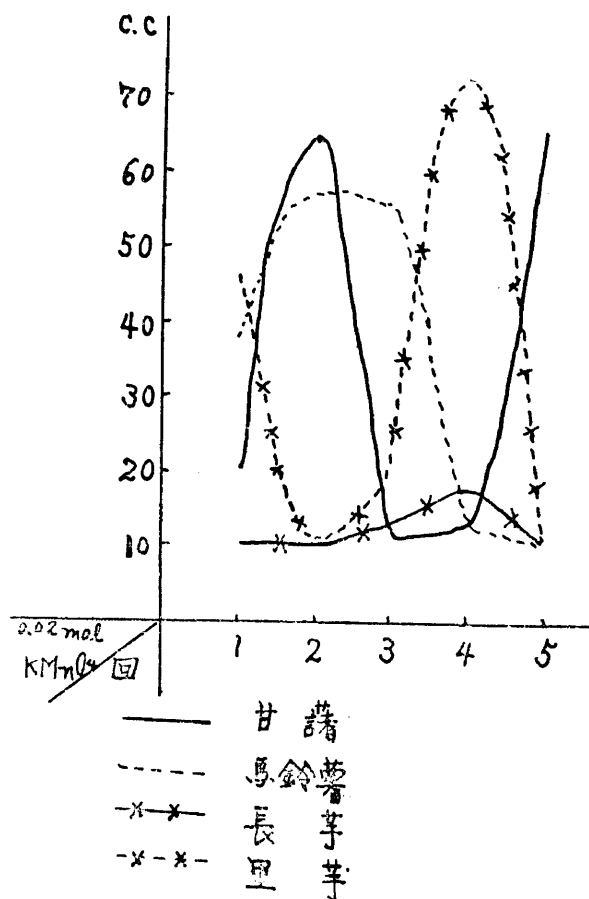
(2) 透析終了後の tannin 抽出液は tannin が存在せず cream down 現象を生ぜず透明である。

第 11 表 透析可能 tannin の C. C. D.

回数 試料	1	2	3	4	5
馬 鈴 薯	38.5	57.8	55.7	12.9	11.0
甘 藷	21.0	65.4	11.2	11.4	65.8
長 芋	10.7	10.4	13.3	18.2	10.2
里 芋	46.3	11.3	20.8	73.1	10.9

数値は 0.02mol KMnO_4 滴定値 (c. c) である。

第 4 図 透析可能 tannin の C. C. D



[10] 結晶 tannin の分離

[操作]

tannin 抽出液に醋酸鉛を加えて沈澱せしめる。此の時最初は不純物多き沈澱を生ずる故、之を濾別し、その濾液に完全に沈澱を生ぜしめて吸引濾過し、沈澱を水洗後水に浮遊せしめ、硫酸にて分解する。分解液は直ちに炭酸ナトリウムにて中和し、ethyl acetate にて振

盪浸出し、炭酸ガス気流中にて減圧濃縮し冷却しつつ、chloroform を注加すれば沈澱を生ずる。之を真空にて乾燥すると無定形の tannin 物質を得る。之を温水に溶解し、冷蔵庫に放置すると tannin が析出する。数回水より再結する。⁽¹⁸⁾

[実験結果]

馬鈴薯、里芋より無色針状結晶の tannin を分離しこれを写真によって示した (第 5 図)。甘藷より結晶

第 5 図 薯類の tannin

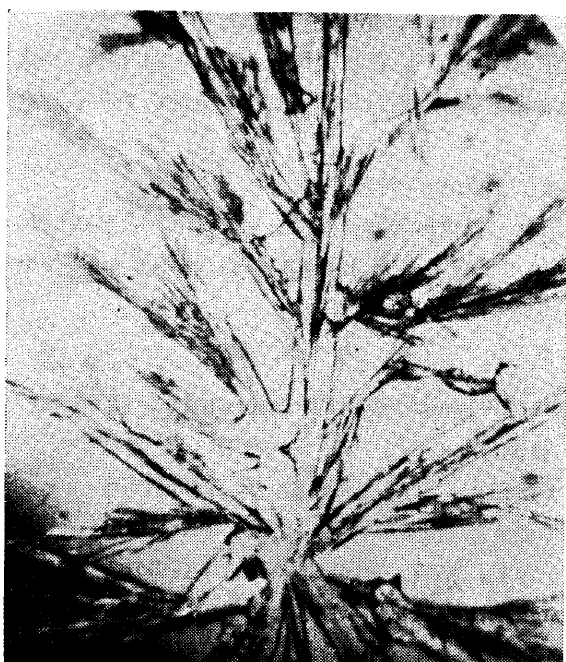


馬鈴薯の tannin

×30



甘藷の tannin



里芋の tannin

×30



操作中の炭酸鉛

を分離したが無色岩状にて針状でないところから純粋な tannin とは認め難い。長芋より結晶は分離出来なかった。(paper chromatography に依り gallic acid 1 種を認めたが結晶 tannin としては分離出来なかった。)

(19)

〔結晶 tannin の性質〕

- (1) 無色針状結晶である。
- (2) 水, ethanol に可溶である。
- (3) 酸化して褐色を帯びる。

(4) 結晶 tannin の水溶液は塩化第二鉄液に依って緑色を呈する。

(5) 酸化分解して正確な融点の測定は出来難い。

(6) 分解点は次の如くである。

馬鈴薯 tannin165°C

里 芋 tannin180°C

甘 藷 tannin160°C

Ⅲ 考 察

薯類の皮部より過マンガン酸加里酸化法にて tannin を定量の結果、収穫後貯蔵日数経過と共に一旦減少するが発芽時には再び増加することが認められた。定量的には増加するが、paper chromatography を行うとその種類は増加していないのみならず、spot は tailing 現象を起して tannin の分別確認は困難であった。本実験に於て分別した tannin の種類は新鮮物中のものであるから、研究条件をかえることによって貯蔵期間中の tannin 変性の研究が可能であろうと考えられる。尚薯類の tannin が一種でない事を paper chromatography で認めた。有機溶媒である ether, ethyl acetate に対する溶解度及び透析の結果、大島・中林の研究した紅茶 tannin と比較して薯類 tannin は酸化重合度が小であり、分子量も大ではなく含有 tannin の98%が透析可能である。paper chromatography に依って結晶 tannin を認め、その分離を行って得た結晶 tannin に就いてその定性及び分解点測定の結果、茶葉 tannin の融点227°Cに対して一致せず同一物質と決定する事は出来ない。尚藷類の tannin が発芽時に急激に増加することが認められたが、このことはアオミドロの接合時に於ける細胞は tannin が増加すると云う中林等の研究報告と共通する点があり、tannin が新しい細胞形成に細胞構成物質として働くのではないかと考えられる。

(註)

大島：日本農芸化学会誌9(1932)，948によれば茶葉 tannin の融点は227°Cある。

大島：化学実験学天然物取扱法(1947)，116によれば l-epicatechin の融点は178°Cである。

辻村：Sci. P. Int. phy. chem. Res. 26(1935)，186によれば葉茶 tannin の融点251°Cである。

本実験に於ける融点は、酸化分解して無色針状結晶が褐色化する分解点を測定したのであるが、里芋 tannin の融点は180°Cで l-epicatechin であるから。大島氏の178°Cと云う報告と略一致している。

IV 要約及び結論

植物の特殊成分である tannin の研究は多数行われているが、薯類の tannin の研究はなされていない様である。著者等は薯類の tannin の分布及びその種類究明の目的で馬鈴薯、甘藷、長芋、里芋の四種を試料として実験を行った。薯類の切片を塩化第二鉄溶液で呈色後、顕微鏡にて tannin の分布状態を観察した結果、皮部、胚部、維管束部に主として tannin の所在を認めたので本実験試料には皮部を使用した。皮部 methanol 抽出液に tannin の沈澱及び呈色反応を行った結果 tannin が検出されたので paper chromatography 即ち東洋濾紙 No. 50 で一次展開を行って種類を分別し、馬鈴薯より penta-m-digalloyl- β -glucose, gallo catechin を、甘藷より penta-m-digalloyl- β -glucose, gallic acid, l-epicatechin ; 長芋より gallic acid ; 里芋より l-epicatechin が認められた。次に之等の純粋 tannin の分離を行って、馬鈴薯より分解点 165°C の無色細針状結晶 tannin, 里芋より分解点 180°C の無色針状結晶を得た。薯類の tannin 含有量をアルカリ性過マンガン酸加里酸化法に依って定量した結果、その含有量は産地、貯蔵期間等の条件に依って異なることを認め、特に貯蔵後 1 ヶ月は減少しその後再び増加の傾向を示すことを認めた。尚薯類 tannin の性状を明らかにする為に Counter Current Distribution を行なって ether 及び ethyl acetate に対する溶解度を測定した結果、ether 可溶 tannin 量に対して馬鈴薯 50%, 甘藷 70%, 長芋 65% 里芋 70% であった。collodion 膜の透析に依り約 98%, が透析可能な tannin であり、ethyl acetate に可溶で酸化重合度は小であることを認めた。以上の実験結果より薯類 tannin の分布、種類の分別確認、性質、純粋物分離を行った。

(1) 薯類の特殊成分として tannin の所在を認めた。

(2) 薯類 tannin の種類

馬鈴薯……penta-m-digalloyl- β -glucose, gallo catechin 無色細針状結晶として分離した。

甘藷……penta-m-digalloyl- β -glucose, gallic acid, l-epicatechin.

長芋……gallic acid.

里芋……l-epicatechin 無色針状結晶として分離した。

(3) 薯類の tannin 含有量 (皮部乾物 100g 中)

里芋 1257mg, 長芋 1136mg, 馬鈴薯 242mg, 甘藷 178mg であり貯蔵期間及び産地等の条件により不定である。

(4) 薯類 tannin の性状

tannin の酸化重合度は小であり、ether 及び ethyl acetate に溶解し、全 tannin の約 98% が collodion 膜を透析可能であった。

参 考 文 献

- (1) C. Wehmer : Die Pflanzenstoffe, II, 1095 (1931) .
- (2) 山田 : 北海道医学雑誌, 16, 739 (1938) .
- (3) 鈴木 : 名古屋医学雑誌, 43, 377 (1936) .
- (4) 小松, 松波 : 京理紀, A7, 15 (1923) .
- (5) 大島, 合馬 : 日本農芸化学会誌, 9, 253 (1933) .
- (6) 瓜谷, 松村 : 日本農芸化学会誌, 26, 289 (1952) .
- (7) 小幡, 坂村 : 日本農芸化学会誌, 27, 766 (1953) .
- (8) 鳥井 : 茶業技術研究, 3, 8 (1951) .
- (9) 大島, 中林, 坂本 : 日本農芸化学会誌, 28, 264 (1954) .
- (10) 足立, 亀井 : 京都女大食物誌, 6, 44 (1959) .
- (11) 中林 : 日本農芸化学会誌, 27, 814 (1953) .
- (12) G. Klein : Handbuch der Pflanzen Analyse, II, 344 (1932) .
- (13) 大島, 中林, 石橋 : 日本農芸化学会誌, 28, 269 (1954) .
- (14) 大島, 中林, 西田 : 日本農芸化学会誌, 26, 377 (1952) .
- (15) 鳥井 : 茶業技術研究, 4, 1 (1951) .
- (16) 大島 : 日本農芸化学会誌, 28, 270 (1954) .
- (17) 大島, 中林, 石橋 : 日本農芸化学会誌, 28, 271 (1954) .
- (18) 山本, 大島, 合馬 : 日本農芸化学会誌, 6, 654 (1929) .
- (19) 石井, 大島 : 日本農芸会誌, 16, 476 (1939) .
- (20) 大島, 合馬 : 日本農芸化学会誌, 9, 948 (1932) .
- (21) 中林, 波田 : 日本農芸化学会誌, 28, 387 (1954) .